

全ページ FAX します。

平成 13 年 2 月 26 日

住友ゴム工業株式会社

知的財産部

住友教郎



神谷先生

本件にてご検討下さい。

2001.3.6.

三協国際特許事務所

担当 神谷 恵理子 様

前略。貴社益々御清祥のこととお喜び申し上げます。

さて、貴社整理番号 K1010014（弊所整理番号 28307）の明細書原案を作成しました。下記事項に御留意の上、ご検討よろしくお願ひします。

記

1. 特許請求の範囲について

① ポリカーボネートポリオールをポリオール成分として用いたというだけでは、新規性がないため、分子量をクレーム 1 の必須構成要件としました。 OK

② クレーム 3 としては、硬化剤の限定、プレポリマーの NCO 量の限定、ボール硬度の限定などが考えられますが、いずれもクレームアップできるほど、実施例での手当てがなされていません（クレームアップした場合に、比較例がない或いは比較例となるものとの差異が明確には現われていません）。分子量以外にも限定できる途を考えておく方が、特許取得時に安心です。限定する方がよいと思う項目を挙げ、実施例または比較例の追加をお願いします。 プレポリマー-NCO 含量と 硬度 (5~15%) (40~63) 実施例追加

2. ポリカーボネートポリオールの分子量について
分子量がいかなる特性に影響するのかが、よくわかりませんでした。後述するように実施例の結果からでは、判断できませんでした。このため、実施例の表 2 に後の評価部分は、空欄にしております。 最近の分子量がより、(初期反転上) 例 4, 5 は低い。

貴社提案書には、分子量と硬度の関係が述べられていますが、硬度は分子量より

も架橋密度、ひいてはプレポリマーの NCO 含量に関するのではないです。分子量が低いと架橋密度は高い NCO 含量のプレポリマーで柔らかい量になりやすから硬度は変わります。

分子量が大きい場合、作業性、加工性が悪いと説明されていますが、ボール特性には特に影響ないということですか？ つまり、No. 5 には、劣る点が見られないということですか？

3. 実施例について

①貴社提案書のプレポリマーV~VIIの合成に用いたUH-CARBの高分子量部分、低分子量部分をカットしたものとは、どういうことですか？

もう少し詳しく説明して下さい。 ~~表第10頁に別記しました。~~

②No. 6, 7は、いずれもプレポリマーのNCO含量がNo. 1~5よりも小さくなっています。これは、ポリオールの種類によるためですか？ ~~実験の誤差です。~~

NCO含量が硬度、反発性に影響を及ぼすとしたら、ポリオール成分の違いを見るためには、NCO含量を同程度にしたもの同士を比較する方がよいのではないのですか？ それとも、実施例レベルのNCO含有量の差異は、ボール特性に影響を及ぼすほど、架橋密度に対する影響はないと考えればよいのですか？ ~~そうです。~~

③詳細な説明には、分子量が小さい場合、打球感が劣ると述べられています。評価項目に打球感を追加する必要はないですか？

④No. 4, 5は、分子量が本発明の範囲外であるため、悪くなっているものですが、何が悪くなっているのですか？ ~~初期反発。~~

耐水性、耐候性の値が低くなっていますが、これは初期反発が実施例1~3に比べて低いためにであり、低下の程度はそれ程変わらないと思いますが、いかがでしょうか？ ~~初期反発が低いためにゴルフボールのカーブなどの評価が悪い~~
ということですか。低下の程度は多少の差があるかもしれません。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ウレタンカバーを有するゴルフボール

【特許請求の範囲】

【請求項1】 コアと、該コアを被覆するポリウレタンカバー⁵を有するゴルフボールにおいて、

前記ポリウレタンカバーは、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーと、硬化剤を硬化してなり、

該イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを構成するポリオール成分は、数平均分子量300～3000のポリカーボネートポリオールであるゴルフボール、

【請求項2】 前記ポリカーボネートポリオールは、ポリ（ヘキサメチレンカーボネート）又はポリ（1, 4-シクロヘキサメチレンカーボネート）である請求項1に記載のゴルフボール。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】

本発明は、雨天、猛暑、炎天下といった厳しい条件下で放置しても高い反発性を維持できる熱硬化性ポリウレタンカバーで被覆してなるゴルフボールに関するものである。

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

ゴルフボールのカバーには、耐久性に優れているという点から、主に、アイオノマー樹脂製カバーが用いられている。しかし、アイオノマー樹脂製カバーは、バラタゴム製カバーに比べて打撃時にゴルフファーが受ける衝撃が大きく打球感が劣る傾向にある。

アイオノマーカバーの打球感を向上するために、例えば、特許2709950号では、オレフィン-不飽和カルボン酸共重合体のナトリウム塩又は亜鉛塩の硬質アイオノマーと、オレフィン-不飽和カルボン酸-不飽和カルボン酸エステルポリマーのナトリウム塩または亜鉛塩の軟質アイオノマーを混合して用いた混合アイオノマーカバーが提案されている。軟質アイオノマーをブレンドすることにより、打球感をソフトにすることができるが、その反面、反発性が低下し、

さらには打撃時の耐擦傷性（チャンキング性）が低下するなど、アイオノマーカバー本来の長所が損なわれる。

近年、バラタカバーに近い打球感を達成し、バラタよりも耐久性を有する安価なカバー材料として、ポリウレタンが注目されている。例えば、特許第2662909号には、反応の遅いポリアミン硬化剤でウレタンプレポリマーを硬化したポリウレタンカバーが開示されている。

上記特許第2662909号には、ウレタンプレポリマーとして、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリラクトンポリオール等のポリオールと、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニレンジイソシアネート（TODI）等のジイソシアネートを反応させてなるものが開示されている。

一般に、ポリウレタン樹脂の性能は、ポリウレタンを構成するソフトセグメントの影響が大きい。ポリウレタンのソフトセグメントに該当する成分は、ウレタンプレポリマーを構成するポリオールであるが、使用するポリオールとウレタンカバー乃至はゴルフボールとの関係は、上記特許には一切言及されていない。一方、新品状態では、性能にそれ程、差が認められなかったにも拘わらず、雨天や猛暑炎天下といった厳しい条件で放置されると、ゴルフボールの性能に差異が現われてくる。

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、雨天や猛暑炎天下といった厳しい条件下でもボール特性を維持しつづけることができる熱硬化性ポリウレタンカバーを有するゴルフボールを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

本発明のゴルフボールは、コアと、該コアを被覆するポリウレタンカバー[△]を有するゴルフボールにおいて、前記ポリウレタンカバーは、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーと、硬化剤を硬化してなり、該イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを構成するポリオール成分は、数平均分子量300～3000のポリカーボネートポリオールである。

前記ポリカーボネートポリオールは、ポリ（ヘキサメチレンカーボネート）又

はポリ（1, 4-シクロヘキサメチレンカーボネート）であることが好ましい。

【発明の実施の形態】

本発明のゴルフボールは、特定のポリオール成分を用いて構成されるウレタンプレポリマーを用いたポリウレタンカバーで被覆したことに特徴を有している。

はじめに、本発明で用いられるポリウレタンカバーについて説明する。本発明で用いられるポリウレタンカバーは、ポリカーボネートポリオールとイソシアネートを反応させてなるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを、硬化剤で硬化してなるポリウレタンで構成されたものである。

カバーを構成するポリウレタンのソフトセグメントを構成するポリオール成分としてポリカーボネートを用いることにより、雨天、猛暑炎天下といった厳しい環境条件下でも特性変化が少なく耐久性に優れたゴルフボールを提供できる。すなわち、ウレタンプレポリマーを構成するポリオールは、分子鎖のリニアリティ、対称性が高いほど、結晶化しやすく、優れた反発性、耐久性を示す。ポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールを用いた場合、結晶性が高く新品時に優れた反発性を示すことができるが、エステル結合、エーテル結合が熱により分解したり、加水分解してしまうため、雨天、猛暑炎天下といった厳しい環境条件下に放置されると、マクロポリオールが分解し、結晶性が低下し、ひいてはゴルフボールの物性が低下する。一方、ポリカーボネートポリオールの場合、カーボネート結合がエーテル結合やエステル結合に比して加水分解、熱分解されにくいというに基づき、新品時に示す優れた反発性を長期間にわたって維持し続けることができる。

ポリカーボネートポリオールとしては、数平均分子量が300以上、好ましくは900以上、より好ましくは1600以上のものが用いられる。数平均分子量の上限は3000以下、好ましくは2900以下のものが用いられる。300未満では、最終的に得られるポリウレタンにおけるソフトセグメントが小さいために、新品時に示す反発性が不十分である。また、ソフトセグメントが小さいと、得られるポリウレタンの硬度が高くなりすぎて、打球感、コントロール性が悪くなる。一方、3000超では、ポリカーボネートポリオールの粘度が高く、ジイソシアネートとの混合、反応等の作業性が低下する。また、分子量の増大に伴っ

て融点が高くなるため、硬化剤と反応させる際に高温でカバール成形を行う必要があるが、高温での硬化反応は速くなりすぎて作業性の低下をもたらす、高温での成形加工はゴム製コアの劣化をもたらすことになる。

尚、本発明にいう数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリスチレン換算の値である。

ポリカーボネートポリオールとしては、一般式 $\text{HO}-(\text{ROCO})_n-\text{ROH}$ で表わされるジオールであればよいが、好ましくはRが下記(1)式で表わされるポリ(ヘキサメチレンカーボネート)又はRが下記(2)式で表わされるポリ(1,4-シクロヘキサジメチレンカーボネート)である。

【化1】

ポリ(ヘキサメチレンカーボネート)やポリ(1,4-シクロヘキサジメチレンカーボネート)は、特に耐熱性、耐加水分解性、耐候性に優れているからである。

イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの原料として用いられるポリオールとしては、上記ポリカーボネートポリオール以外のポリオールを、ポリオール成分の45%以下であれば用いてもよい。

用いることができる他のポリオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール等の低分子量ジオール；グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどの低分子量トリオール；ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ラクトン系ポリエステルポリオールアクリルポリオール等ポリマーポリオールが挙げられる。

イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの原料として用いられるポリイソシアネート化合物は特に限定しないが、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートの混合物(TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、1,5-ナフチレンジイソシアネート(NDI)、3,3'-ビス(トリレン-4,4'-ジイソシアネート)(TODI)、キシリレンジイソシアネー

ト(XDI)、パラフェニレンジイソシアネート(PPDI)等の芳香族ジイソシアネート；4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水素添加MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)等の脂環式ジイソシアネート又は脂肪族ジイソシアネート等のうちの1種または2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち、得られるポリウレタンカバーの機械的特性及びゴルフボールの反発性や耐候性・耐水性が良好であると

実施例
MDI
です。

→ いう点から、TDI若しくは水素添加MDIが好ましく用いられる。

本発明に用いるイソシアネート末端ウレタンプレポリマーの遊離NCO含有率は3~20質量%、好ましくは5~15質量%である。遊離NCOは、硬化剤との反応点となるから、最終的に得られるポリウレタンの架橋密度と関係がある。従って、NCO含有率が3%未満では、最終的に得られるポリウレタンが軟らかくなりすぎ、20%超では最終的に得られるポリウレタンが硬くなりすぎる。

以上のようなウレタンプレポリマーを硬化させる硬化剤としては、特に限定せず、アルコール性水酸基を有するポリオール化合物、アミン系化合物、またはこれらの混合物を用いることができる。

アミン系硬化剤としては、少なくとも2以上のアミノ基が芳香環に結合している芳香族ポリアミン化合物が好ましく用いられ、具体的には3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、メチレンジアニリン、メチレンジアニリンと塩化ナトリウムの錯体、1, 2-ビス(2-アミノフェニルチオ)エタン、3, 5-ジメチルチオ-2, 4-トルエンジアミン、3, 5-ジメチルチオ-2, 6-トルエンジアミン、トリメチレングリコールジ-p-アミノベンゾエート、ポリテトラメチレンオキサイドジ-p-アミノベンゾエート等が挙げられる。ポリオール系硬化剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ビスヒドロキシベンゼン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のポリオール化合物が挙げられる。

本発明のウレタンカバー用組成物は、上記硬化剤のアミノ基又は水酸基に対する上記ウレタンプレポリマーのイソシアネート基の当量比率(NCO/アミノ又はOH)が0.8~1.2となるように、硬化剤とウレタンプレポリマーを混合

120713

ポリウレタン

ポリウレタン

ポリウレタン

ポリウレタン

ポリウレタン

ポリウレタン

ポリウレタン

ポリウレタン

ポリウレタン

ポリウレタン

ポリウレタン

ポリウレタン

ポリウレタン

ポリウレタン

ポリウレタン

ポリウレタン

ポリウレタン

ポリウレタン

ポリウレタン

ポリウレタン

ポリウレタン

ポリウレタン

ポリウレタン

ポリウレタン

ポリウレタン

ポリウレタン

することが好ましい。

本発明で使用されるポリウレタンカバー用組成物には、上記ウレタンプレポリマー、硬化剤の他、ウレタン反応で使用される従来より公知の触媒を含有してもよい。前記触媒としては、トリエチルアミン、N、N-ジメチルシクロヘキシルアミンなどのモノアミン類；N，N，N'，N'-テトラメチルエチレンジアミン、N，N，N'，N'，N''-ペンタメチルジエレントリアミン等のポリアミン類；1，8-ジアザビシクロ[5，4，0]-7-ウンデセン（DBU）、トリエチレンジアミン等の環状ジアミン類；ジブチルチンジラウリレート、ジブチルチンジアセテートなどの錫系触媒などが挙げられる。

更に必要に応じて、前記ポリウレタンカバー用組成物には、硫酸バリウム等の充填剤；二酸化チタン等の着色剤；分散剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、蛍光材料、蛍光増白剤等の添加剤等をゴルフボールカバーによる所望の特性が損なわれない範囲で含有してもよい。

ウレタンカバーの製造方法としては、従来公知の方法を利用できる。ウレタンカバー用組成物を通常の攪拌能力を備えた配合機にて混合し、コアを保持した半球状の金型内に注入、硬化させる。混合の方法は限定しないが、気泡を巻き込まないように、2液混合吐出機等で十分に攪拌することが好ましい。

このようにして形成されるポリウレタン製カバーは、ボールの状態で、非ディンプル部分のショアD硬度（ASTM D-2240）が、~~30~~⁴⁰～63であることが好ましい。~~30~~⁴⁰未満では、軟らかすぎて耐傷つき性が劣り反発性が低下する。

（反発性は、カーボネートポリオール⁴⁰の分子量、イソシアネート含量、硬化剤との混合比率により決まるのではないのですか？）。63超では、硬くなりすぎて、打球感が硬くなるとともに、スピン性能が低下するからである。

本発明のゴルフボールに用いられるコアは、特に制限はなく、従来よりマルチピースソリッドゴルフボールで用いられているソリッドコアや糸巻きコアを用いることができる。

ソリッドコアとは、ブタジエンゴム等のジエン系ゴム、有機過酸化物、不飽和カルボン酸又はその金属塩を含む従来より用いられているコア用ゴム組成物の加硫成型体で、1層又は2層以上のマルチピースコアであってもよい。糸巻きコア

ゴルフボールのカバーとして
弾性に最も影響を
与える因子は硬度で
硬度が軟らかいと
反発性が低下する。
反発性は、
カーボネートの組成や
配合にも影響がある。

とは、ゴム球に糸巻きゴムで巻きつけたものである。

コア径は、直径36.8~41.8mmで、好ましくは37.8~41.4mmである。

本発明のソリッドゴルフボールは、以上のようなコアとカバーとの組合わせで構成される。カバーは、1層又は2層以上であってもよい。2層以上の場合には、少なくとも1層が本発明に係るポリウレタンカバーで形成され、さらに、ゴルフボールの美観および商品価値を高めるために、通常ペイント仕上げ、マーキングスタンプ等を施して市場に投入される。

【実施例】

〔測定、評価方法〕

①硬度

ゴルフボール表面の非ディンプル部分に、ASTM-D2240に規定するスプリング式硬度計ショアD型を用いて測定した。

②初期反発指数

各ゴルフボールに、198.4gのアルミニウム製円筒物を速度45m/secで衝突させ、衝突前後の該円筒物及びゴルフボールの速度を測定し、それぞれの速度及び重量から、各ゴルフボールの反発係数を算出した。測定は、各ゴルフボールで5回行って、その平均を算出した。

製造直後のゴルフボールNo. 1の反発係数を100として、指数化した。反発指数が大きいほど、反発性が高いことを示している。

③耐熱性

製造したゴルフボールを、70℃のオープン中で1週間放置した後、初期反発指数の測定方法に準じて反発係数を測定し、製造直後のゴルフボールNo. 1の初期反発係数を100として指数化した。

④耐候性

製造したゴルフボールを、サンシャインウエザオメータで120時間照射した後、初期反発指数の測定方法に準じて反発係数を測定し、製造直後のゴルフボールNo. 1の初期反発係数を100として指数化した。

⑤耐水性

製造したゴルフボールを、60℃の水中に1週間放置した後、初期反発指数の測定方法に準じて反発係数を測定し、製造直後のゴルフボールNo. 1の初期反発係数を100として指数化した。

(ゴルフボールの製造) [トリーオーレの製造歴と効果]

(1) ソリッドコアの製造

表2に示す配合組成を有するゴム組成物を、160℃で30分間加硫成形することにより、直径40.0mmの球状ソリッドコアを得た。

尚、表1中、ブタジエンゴムとしては、JSR株式会社製のハイシスポリブタジエンBR-01（シス含有率96%）、アクリル酸亜鉛としては、日本蒸留社製のZNDA90Sを用い、亜鉛華としては東邦華1号を用い、ジクミルバーオキサイドとしては日本油脂株式会社製を用いた。

【表1】

(2) プレポリマーの合成

表2に示す数平均分子量を有する下記一般式で表わされるポリカーボネートジオール（宇部興産製）又はポリテトラメチレンエーテルグリコール（BASFジャパン製）又はポリ（エチレンアジペート）グリコール（三洋化成工業製）と、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（日本ポリウレタン工業製）とをNCO基とOH基の配合モル比（NCO/OH）4/1で配合し、窒素雰囲気下で、70℃で攪拌しながら3時間反応させて、表2に示すNCO含量及び分子量を有するイソシアネート末端ウレタンプレポリマーを合成した。

【化2】

(3) カバーの作成

上記で合成したイソシアネート末端ウレタンプレポリマーと1,4-ブタンジオール（BASFジャパン社製）とを、硬化剤の水酸基に対するウレタンプレポリマーのイソシアネート基のモル比率（NCO基/OH基）が1.05となるように混合し、さらにウレタンプレポリマーと硬化剤の総量100質量部に対して、酸化チタン 2 質量部を添加混合し、粘稠液体のカバー用組成物を調製した。

先に製造したコアを、ディンプル形成用凸部を備えた半球状金型に保持し、この金型内に、調製したカバー用組成物を注入し、次いでこれを反転して、カバー

用組成物を注入した別の半球状金型（ディンプル形成用凸部を具備）と合わせて、80℃で15分間プレス成形し、硬化を行った。

硬化後、ゴルフボールを金型から取出し、表面をバリ取りした後、表面に白色ペイントさらにはクリアペイントを施して、直径24.8mm、質量45.2～45.7gのゴルフボールNo. 1～7を得た。

ゴルフボールNo. 8については、硬化剤をエラスマー250Pに代えた以外はゴルフボールNo. 2と同様にして製造した。ここで、エラスマー250Pは、エラスマー250Pは、エラスマー250P製のポリテトラメチレンオキシドアミノベンゾエート（アミン価249.4mgKOH/g）である。

製造した直後のゴルフボールについて、硬度及び反発性を上記評価方法に従って評価し、さらに耐熱性、耐候性、耐水性試験を上記評価方法に従って行った。結果をウレタンブレポリマーの組成とともに、表2に示す。

【表2】

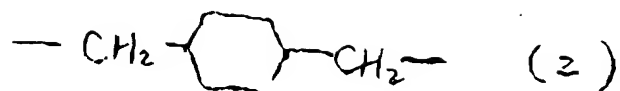
ポリオール成分としてポリテトラメチレンエーテルグリコール（PTMG）を用いたゴルフボールNo. 6は、初期反発性が本発明実施例に該当するNo. 1と同じ100であるにも拘わらず、耐熱試験、耐候試験、耐水性試験後の反発指数はいずれもNo. 1よりも劣り、反発耐久性が劣っていた。また、ポリオール成分としてポリ（エチレンアジペート）を用いたゴルフボールNo. 7は、特に耐水性試験後の反発指数の低下が大きかった。

一方、ポリオール成分がポリカーボネートジオールであるNo. 1～5を比較した場合、分子量が小さくなるに従って、反発指数が低下し、数平均分子量が300未満のNo. 4では、反発指数が低下しすぎる。また、数平均分子量が大きくなるに従って、反発指数となり、3000を超えると、反発指数が低下しすぎる。 No. 4より3000を超えたNo. 5は、初期反発性が低下するが、数平均分子量が300未満のNo. 4より3000を超えたNo. 5は、初期反発性が低い。

【発明の効果】

本発明のゴルフボールは、ポリウレタンカバーの構成成分として、耐熱性、耐候性、耐水性に優れたポリカーボネートポリオールを用いているので、耐久性に優れ、高い反発性を維持しつづけることができる。

[化 1]



[化 2]

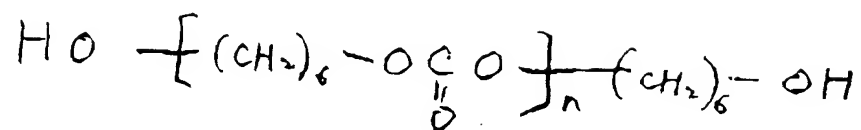


表 1

化合物	配合量 (質量部)
ブタジエンゴム	100
アクリル酸亜鉛	30
亜鉛華	5
ジクミルパーオキサイド	0.5

打研芯: トリプルア 10人 10人 試打.

○: 悪いと岩レンガ 2人 不病

△: " " 5人 "

×: " " 6人 以上

【表 2】

打研芯

	ボール No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ポリマー	種類	PCG	PCG	PCG	PCG	PCG	PTMG	PEAG	PCG	PCG	PCG	PCG	PCG
	分子量	994	1987	633	264	3282	1962	2153	1987	1987	1987	1987	1987
アルボリマ-	NCO 含量	8.8	8.4	8.3	8.6	8.5	8.1	8.2	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4
	分子量	1622	2896	1089	869	4020	3090	3103	2896	2896	2896	2896	2896
硬化剤		1,4-ブタジオール											
ゴッドマン	硬度	55	53	57	59	51	52	53	51	51	51	51	51
特性	初期反発	100	98	98	95	96	100	95	97	97	97	97	97
	耐熱性	96	95	94	92	92	81	90	94	94	94	94	94
	耐候性	93	92	90	88	89	79	87	91	91	91	91	91
	耐水性	92	90	90	85	87	91	76	90	90	90	90	90

※PCG: ポリカーボネートジオール

PTMG: BASF ジャパン製のポリテトラメチレンエーテルグリコール

PEAG: 三洋化成工業製のポリ (エチレンアジバート) グリコール

△	98	109	110	121	131	141	151	161	171	181	191	201	211	221	231	241	251	261	271	281	291	301	311	321	331	341	351	361	371	381	391	401	411	421	431	441	451	461	471	481	491	501	511	521	531	541	551	561	571	581	591	601	611	621	631	641	651	661	671	681	691	701	711	721	731	741	751	761	771	781	791	801	811	821	831	841	851	861	871	881	891	901	911	921	931	941	951	961	971	981	991	1001	1011	1021	1031	1041	1051	1061	1071	1081	1091	1101	1111	1121	1131	1141	1151	1161	1171	1181	1191	1201	1211	1221	1231	1241	1251	1261	1271	1281	1291	1301	1311	1321	1331	1341	1351	1361	1371	1381	1391	1401	1411	1421	1431	1441	1451	1461	1471	1481	1491	1501	1511	1521	1531	1541	1551	1561	1571	1581	1591	1601	1611	1621	1631	1641	1651	1661	1671	1681	1691	1701	1711	1721	1731	1741	1751	1761	1771	1781	1791	1801	1811	1821	1831	1841	1851	1861	1871	1881	1891	1901	1911	1921	1931	1941	1951	1961	1971	1981	1991	2001	2011	2021	2031	2041	2051	2061	2071	2081	2091	2101	2111	2121	2131	2141	2151	2161	2171	2181	2191	2201	2211	2221	2231	2241	2251	2261	2271	2281	2291	2301	2311	2321	2331	2341	2351	2361	2371	2381	2391	2401	2411	2421	2431	2441	2451	2461	2471	2481	2491	2501	2511	2521	2531	2541	2551	2561	2571	2581	2591	2601	2611	2621	2631	2641	2651	2661	2671	2681	2691	2701	2711	2721	2731	2741	2751	2761	2771	2781	2791	2801	2811	2821	2831	2841	2851	2861	2871	2881	2891	2901	2911	2921	2931	2941	2951	2961	2971	2981	2991	3001	3011	3021	3031	3041	3051	3061	3071	3081	3091	3101	3111	3121	3131	3141	3151	3161	3171	3181	3191	3201	3211	3221	3231	3241	3251	3261	3271	3281	3291	3301	3311	3321	3331	3341	3351	3361	3371	3381	3391	3401	3411	3421	3431	3441	3451	3461	3471	3481	3491	3501	3511	3521	3531	3541	3551	3561	3571	3581	3591	3601	3611	3621	3631	3641	3651	3661	3671	3681	3691	3701	3711	3721	3731	3741	3751	3761	3771	3781	3791	3801	3811	3821	3831	3841	3851	3861	3871	3881	3891	3901	3911	3921	3931	3941	3951	3961	3971	3981	3991	4001	4011	4021	4031	4041	4051	4061	4071	4081	4091	4101	4111	4121	4131	4141	4151	4161	4171	4181	4191	4201	4211	4221	4231	4241	4251	4261	4271	4281	4291	4301	4311	4321	4331	4341	4351	4361	4371	4381	4391	4401	4411	4421	4431	4441	4451	4461	4471	4481	4491	4501	4511	4521	4531	4541	4551	4561	4571	4581	4591	4601	4611	4621	4631	4641	4651	4661	4671	4681	4691	4701	4711	4721	4731	4741	4751	4761	4771	4781	4791	4801	4811	4821	4831	4841	4851	4861	4871	4881	4891	4901	4911	4921	4931	4941	4951	4961	4971	4981	4991	5001	5011	5021	5031	5041	5051	5061	5071	5081	5091	5101	5111	5121	5131	5141	5151	5161	5171	5181	5191	5201	5211	5221	5231	5241	5251	5261	5271	5281	5291	5301	5311	5321	5331	5341	5351	5361	5371	5381	5391	5401	5411	5421	5431	5441	5451	5461	5471	5481	5491	5501	5511	5521	5531	5541	5551	5561	5571	5581	5591	5601	5611	5621	5631	5641	5651	5661	5671	5681	5691	5701	5711	5721	5731	5741	5751	5761	5771	5781	5791	5801	5811	5821	5831	5841	5851	5861	5871	5881	5891	5901	5911	5921	5931	5941	5951	5961	5971	5981	5991	6001	6011	6021	6031	6041	6051	6061	6071	6081	6091	6101	6111	6121	6131	6141	6151	6161	6171	6181	6191	6201	6211	6221	6231	6241	6251	6261	6271	6281	6291	6301	6311	6321	6331	6341	6351	6361	6371	6381	6391	6401	6411	6421	6431	6441	6451	6461	6471	6481	6491	6501	6511	6521	6531	6541	6551	6561	6571	6581	6591	6601	6611	6621	6631	6641	6651	6661	6671	6681	6691	6701	6711	6721	6731	6741	6751	6761	6771	6781	6791	6801	6811	6821	6831	6841	6851	6861	6871	6881	6891	6901	6911	6921	6931	6941	6951	6961	6971	6981	6991	7001	7011	7021	7031	7041	7051	7061	7071	7081	7091	7101	7111	7121	7131	7141	7151	7161	7171	7181	7191	7201	7211	7221	7231	7241	7251	7261	7271	7281	7291	7301	7311	7321	7331	7341	7351	7361	7371	7381	7391	7401	7411	7421	7431	7441	7451	7461	7471	7481	7491	7501	7511	7521	7531	7541	7551	7561	7571	7581	7591	7601	7611	7621	7631	7641	7651	7661	7671	7681	7691	7701	7711	7721	7731	7741	7751	7761	7771	7781	7791	7801	7811	7821	7831	7841	7851	7861	7871	7881	7891	7901	7911	7921	7931	7941	7951	7961	7971	7981	7991	8001	8011	8021	8031	8041	8051	8061	8071	8081	8091	8101	8111	8121	8131	8141	8151	8161	8171	8181	8191	8201	8211	8221	8231	8241	8251	8261	8271	8281	8291	8301	8311	8321	8331	8341	8351	8361	8371	8381	8391	8401	8411	8421	8431	8441	8451	8461	8471	8481	8491	8501	8511	8521	8531	8541	8551	8561	8571	8581	8591	8601	8611	8621	8631	8641	8651	8661	8671	8681	8691	8701	8711	8721	8731	8741	8751	8761	8771	8781	8791	8801	8811	8821	8831	8841	8851	8861	8871	8881	8891	8901	8911	8921	8931	8941	8951	8961	8971	8981	8991	9001	9011	9021	9031	9041	9051	9061	9071	9081	9091	9101	9111	9121	9131	9141	9151	9161	9171	9181	9191	9201	9211	9221	9231	9241	9251	9261	9271	9281	9291	9301	9311	9321	9331	9341	9351	9361	9371	9381	9391	9401	9411	9421	9431	9441	9451	9461	9471	9481	9491	9501	9511	9521	9531	9541	9551	9561	9571	9581	9591	9601	9611	9621	9631	9641	9651	9661	9671	9681	9691	9701	9711	9721	9731	9741	9751	9761	9771	9781	9791	9801	9811	9821	9831	9841	9851	9861	9871	9881	9891	9901	9911	9921	9931	9941	9951	9961	9971	9981	9991	10001	10011	10021	10031	10041	10051	10061	10071	10081	10091	10101	10111	10121	10131	10141	10151	10161	10171	10181	10191	10201	10211	10221	10231	10241	10251	10261	10271	10281	10291	10301	10311	10321	10331	10341	10351	10361	10371	10381	10391	10401	10411	10421	10431	10441	10451	10461	10471	10481	10491	10501	10511	10521	10531	10541	10551	10561	10571	10581	10591	10601	10611	10621	10631	10641	10651	10661	10671	10681	10691	10701	10711	10721	10731	10741	10751	10761	10771	10781	10791	10801	10811	10821	10831	10841	10851	10861	10871	10881	10891	10901	10911	10921	10931	10941	10951	10961	10971	10981	10991	11001	11011	11021	11031	11041	11051	11061	11071	11081	11091	11101	11111	11121	11131	11141	11151	11161	11171	11181	11191	11201	11211	11221	11231	11241	11251	11261	11271	11281	11291	11301	11311	11321	11331	11341	11351	11361	11371	11381	11391	11401	11411	11421	11431	11441	11451	11461	11471	11481	11491	11501	11511	11521	11531	11541	11551	11561	11571	11581	11591	11601	11611	11621	11631	11641	11651	11661	11671	11681	11691	11701	11711	11721	11731	11741	11751	11761	11771	11781	11791	11801	11811	11821	11831	11841	11851	11861	11871	11881	11891	11901	11911	11921	11931	11941	11951	11961	11971	11981	11991	12001	12011	12021	12031	12041	12051	12061	12071	12081	12091	12101	12111	12121	12131	12141	12151	12161	12171	12181	12191	12201	12211	12221	12231	12241	12251	12261	12271	12281	12291	12301	12311	12321	12331	12341	12351	12361	12371	12381	12391	12401	12411	12421	12431	12441	12451	12461	12471	12481	12491	12501	12511	12521	12531	12541	12551	12561	12571	12581	12591	12601	12611	12621	12631	12641	12651	12661	12671	12681	12691	12701	12711	12721	12731	12741	12751	12761	12771	12781	12791	12801	12811	12821	12831	12841	12851	12861	12871	12881	12891	12901	12911	12921	12931	12941	12951	12961	12971	12981	12991	13001	13011	13021	13031	13041	13051	13061	13071	13081	13091	13101	13111	13121	13131	13141	13151	13161	13171	13181	13191	13201	13211	13221	13231	13241	13251	13261	13271	13281	13291	13301	13311	13321	13331	13341	13351	13361	13371	13381	13391	13401	13411	13421	13431	13441	13451	13461	13471	13481	13491	13501	13511	13521	13531	13541
---	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------